

⑥

Int. Cl.: C 08 f, 29/04

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑦

Deutsche Kl.: 39 b4, 29/04

⑩

Offenlegungsschrift 1902 925

⑪

Aktenzeichen: P 19 02 925.5

⑫

Anmeldetag: 22. Januar 1969

⑬

Offenlegungstag: 6. November 1969

Ausstellungsriorität:

⑯

Unionspriorität

⑰

Datum: 1. April 1968

⑱

Land: V. St. v. Amerika

⑲

Aktenzeichen: 717915

⑳

Bezeichnung: Copolymere aus Athylen und ungesättigten Estern sowie diese enthaltende Ölmischungen

㉑

Zusatz zu:

—

㉒

Ausscheidung aus:

—

㉓

Anmelder: Esso Research and Engineering Company, Linden, N. J. (V. St. A.)

Vertreter:

Frhr. von Uexküll, Dr. J.-D.; Graf zu Stolberg, Dr. U.; Patentanwälte, 2000 Hamburg

㉔

Als Erfinder benannt: Ilnykyj, Stephan, Islington, Ontario (Kanada)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960):

DT 1902 925

1902925

Esso Research and Engi-
neering Company

(US 3 717 915 - prio 1.4.68

Linden, N.J./V.St.A.

5964)

Hamburg, 20. Januar 1969

Copolymere aus Äthylen und ungesättigten
Estern sowie diese enthaltende Ölmischungen.

Die Erfindung betrifft Copolymere aus Äthylen, Vinyl-
estern von Monocarbonsäuren mit 2 bis 4 Kohlenstoffato-
men und damit copolymerisierbaren ungesättigten Estern
mit Alkylgruppen mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, welche
als Stockpunktverbesserer für Erdöldestillate wie Heiz-
öle und als Entparaffinierungsmittel verwendet werden
können.

Copolymere aus Äthylen und Vinyl estern niederer Fettsäu-
ren, insbesondere Vinylacetat, sind in der USA-Patent-
schrift 3 048 479 als wirksame Stockpunktverbesserer für
Mitteldestillatöle beschrieben. Obwohl diese bekannten
Stockpunktverbesserer äußerst wirksam in der Erniedri-
gung des Stockpunktes damit behandelter Destillatöle
sind, führen sie häufig zur Bildung großer Wachskristalle,
deren Länge 1 bis 25 mm betragen kann. Das behandelte
Destillatöl, welches diese großen Wachskristalle enthält,

BAD ORIGINAL

909845 / 1658

- 2 -

weist zwar einen wesentlich niedrigeren Stockpunkt als das unbehandelte Öl auf, jedoch werden durch die großen Wachskristalle die in Tankwagen und Heizölvorratsbehältern normalerweise verwendeten Filtereinrichtungen beim Abkühlen des Öles unter seinen Trübungspunkt leicht verstopft, obwohl sich das Öl noch oberhalb seines Stockpunktes befindet. So erreicht das den Stockpunktverbesserer enthaltende Öl beim Abkühlen seinen Trübungspunkt (d.h. den Punkt, an welchem das Öl durch Auskristallisieren von Wachs trübe wird) bei einer wesentlich oberhalb seines Stockpunktes (d.h. des Punktes, an welchem das Öl sich nicht mehr ohne weiteres gießen läßt) liegenden Temperatur. Dies bedeutet, daß solche Öle unterhalb ihres Trübungspunktes und oberhalb ihres Stockpunktes zwar noch fließfähig sind, die entstandenen Wachskristalle aber, wenn sie zu groß sind, die im Verteilersystem als Schutz gegen Fremdstoffe eingebauten Filter gleichzeitig verstopfen können.

Es wurde nun gefunden, daß man durch Copolymerisation geringer Mengen copolymerisierbarer ungesättigter Ester mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen mit Äthylen und den niederen Vinylestern, z.B. Vinylacetat, Copolymeren erhält, welche zu einer ebenso guten

BAD ORIGINAL

909845 / 1653

1902925

- 3 -

Senkung des Stockpunktes von Ölen wie die bekannten
Äthyleng-Vinylacetat-Copolymeren, jedoch gleichzeitig
zur Bildung kleinerer Wachskristalle beim Abkühlen
des damit behandelten Öles führen. Die maximale Größe
der Wachskristalle, welche sich beim Abkühlen mit den
normalerweise bei kaltem Wetter auftretenden Gesamtkri-
stalliten bilden, wird dabei wesentlich verringert,
d.h. auf Abmessungen in der Größenordnung von etwa 0,1 mm
und darüber. Das bedeutet, daß bei Verwendung in der
Praxis eine wesentliche Verbesserung der Filterierbarkeit
erreicht wird, obwohl das mit den neuen Polymeren behandel-
te Öl praktisch den gleichen Trübungspunkt wie das mit
den bekannten Äthyleng-Vinylacetat-Copolymeren behandelte
Öl aufweist. Durch das neue Polymer wird also das Pro-
blem der Filterverstopfung beseitigt, welches sonst bei
den für Öltankwagen verwendeten Pumpen und den in Öl-
lagortanks zur Verhütung des Eindringens von Fremd-
stoffen in das Ölsystem benutzten Sieben besteht. Die
Siebe in den Ölsystemen haben normalerweise eine Maschen-
weite von 0,25 mm oder darüber, so daß sie leicht ver-
stopfen, wenn die Wachskristalle zu groß sind. Darüber-
hinaus sind die neuen Polymeren in vielen Fällen auch
noch wirksamer in der Stockpunktserniedrigung als die
bekannten Äthyleng-Vinylacetat-Copolymeren.

BAD ORIGINAL

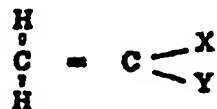
909845 / 1658

- 4 -

Gegenstand der Erfindung sind demnach Polymere, welche etwa 40 bis 89 Gew.% und vorzugsweise 50 bis 80 Gew.% α -Methylen, etwa 10 bis 40 Gew.% und vorzugsweise 15 bis 35 Gew.% Vinylester von Fettsäuren mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und etwa 1 bis 30 Gew.% und vorzugsweise 3 bis 25 Gew.% ungesättigten Ester mit Alkylgruppen mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen enthalten, in Mineralöl löslich sind und ein durchschnittliches Molekulargewicht nach dem Zahlenmittel von etwa 1000 bis 50 000 und vorzugsweise etwa 1500 bis 5000 aufweisen.

Geeignete Vinylester von Fettsäuren mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen sind beispielsweise Vinylacetat, Vinyl-n-propionat, Vinyl-n-butyrat, Vinyl-isopropionat und dergleichen sowie Mischungen derselben.

Die für die erfindungsgemüßen Zwecke geeigneten ungesättigten Ester mit Alkylgruppen mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen bestehen aus copolymerisierbaren mono- α -Methylenisch ungesättigten Monoestern der allgemeinen Formel



BAD ORIGINAL

- 5 -

worin X ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und Y ein Rest der allgemeinen Formel $-OOCR$ oder $-COOR$ ist und R eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 10 bis 22 und vorzugsweise 10 bis 16 Kohlenstoffatomen darstellt.

Derartige langkettige ungesättigte Monoester sind beispielsweise die Vinylester von Monocarbonsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen (d.h. Verbindungen, in denen Y für den Rest $-OOCR$ steht) wie Vinylsaurat, Vinylmyristat, Vinylpalmitat, Vinylstearat, Vinylarachinat und dergleichen. Als weitere Beispiele für diese Monoester können Acrylsäure- oder Methacrylsäureester (d.h. Verbindungen, in denen Y für den Rest $-COOR$ steht) wie Laurylacrylat, Stearylacrylat, der Palmitylalkoholester der α -Methylacrylsäure, der C_{13} -Oxalkoholester der Methacrylsäure und dergleichen genannt werden.

Zur Herstellung der erfundungsgemäßen Polymeren eignen sich verschiedene Polymerisationsverfahren. Im allgemeinen kann nach den für Athylen-Vinylester-Polymerisationen bekannten Verfahren gearbeitet werden, wie sie in den USA-Patentschriften 3 048 479, 3 131 168, 3 093 623 und 3 254 063 beschrieben sind. Ein besonders geeignetes

- 6 -

Verfahren ist jedoch das folgende: Man beschickt ein mit Rührer ausgerüstetes Druckgefäß aus rostfreiem Stahl mit Lösungsmittel und jeweils einem Teil der für den Ansatz vorgesehenen ungesättigten Ester, z.B. etwa 5 bis 30% und vorzugsweise 10 bis 20% der Gesamtmenge, bringt das Druckgefäß dann auf Reaktionstemperatur und leitet Äthylen bis zur Erreichung des gewünschten Druckes ein. Im Verlaufe der Reaktion führt man dann einen Katalysator und weitere Mengen an Vinylester periodisch oder kontinuierlich zu. Außerdem ersetzt man im Verlaufe der Reaktion das zur Polymerisation verbrauchte Äthylen durch Zufuhr von weiterem Äthylen über einen Druckregulator, so daß der gewünschte Reaktionsdruck während des ganzen Vorganges ziemlich konstant gehalten wird. Nach Beendigung der Reaktion wird die flüssige Phase aus dem Druckgefäß destilliert, um Lösungsmittel und andere flüchtige Bestandteile der ungesetzten Mischung zu entfernen, so daß das Polymere als Rückstand zurückbleibt. Im allgemeinen verwendet man hier etwa 100 bis 600 Gewichtsteile Lösungsmittel und etwa 1 bis 10 Gewichtsteile Katalysator auf 100 Gewichtsteile herzustellendes Polymerat.

BAD ORIGINAL

909845 / 1658

1902925

- 7 -

Als Katalysator oder Beschleuniger verwendet man im allgemeinen solche des freie Radikale bildenden Typs wie die organischen Peroxyde, z.B. Benzoylperoxyd, Di-tert.butylperoxyd, Diisopropylperoxyd, tert.Butylperbenzoat, Lauroylperoxyd, tert.Butylhydroperoxyd, oder nicht aus Peroxyden bestehende Verbindungen, z.B. Azo-bis-isobutyronitril und dergleichen.

Zur Durchführung der Reaktion in flüssiger Phase kann jedes nicht mit dem System reagierende organische Lösungsmittel, vorzugsweise ein Kohlenwasserstoff wie Benzol, Xylen und dergleichen, verwendet werden.

Temperatur und Druck können in weitem Bereich variiert werden. So kann die Reaktionstemperatur, welche teilweise von der Zersetzungstemperatur des Katalysators abhängt, beispielsweise im Bereich von 35 bis 235°C bei Drücken von 35 bis 2100 kg/cm² variiert werden. Vorzugsweise werden jedoch Temperaturen im Bereich von etwa 70 bis 180°C bei relativ mittigem Druck von etwa 50 bis 210 kg/cm² angewendet. Es ist lediglich wichtig, daß ein Überdruck angewendet wird, bei welchem das flüssige Reaktionsmedium unter den Reaktionsbedingungen und die gewünschte Athylenmenge in dem Lösungsmittel in LÖ-

BAD ORIGINAL

909845 / 1658

- 8 -

sung gehalten wird. Dieser Druck wird im allgemeinen dadurch erreicht, daß man durch Regulierung der Methylenzufuhr einen kontinuierlichen Druck im Reaktionsraum einhält.

Die Reaktionszeit ist abhängig von und steht in Wechselbeziehung mit der Reaktionstemperatur, der Wahl des Katalysators und dem angewendeten Druck. Im allgemeinen reicht jedoch eine Reaktionszeit von 1 bis 10 Stunden zur vollständigen Umsetzung aus.

Die erfindungsgemäßen Polymeren werden im allgemeinen als Additive in Kohlenwasserstoffölen in auf das Gewicht des zu behandelnden Öles bezogenen Mengen von etwa 0,001 bis 2 Gew.% und vorzugsweise von etwa 0,005 bis 0,5 Gew.% verwendet.

Kohlenwasserstofföle, in welchen die erfindungsgemäßen Polymeren als Stockpunktverbesserer eingesetzt werden können, sind beispielsweise gekrackte und un behandelte Destillatöle, welche im Bereich von 120 bis 400°C sieden, z.B. Kerosin, Heizöl, Dieselöl und dergleichen. Sie eignen sich auch zur Stockpunktsenkung von Heizölmischungen, welche zum größeren Teil aus einem Destillatöl im Sie-

BAD ORIGINAL

909845 / 1658

- 9 -

debereich von 120 bis 400°C und zum kleineren Teil aus einem höherniedenden Rückstandsöl bestehen. Darüberhinaus können die erfindungsgemäßen Polymeren auch als Entparaffinierungshilfe beim Entparaffinieren von leichten Destillatschmierölen (light distillate lube oil stocks), welche im Bereich von 315 bis 540°C sieden, auf die in der USA-Patentschrift 3 262 873 beschriebene Weise eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Polymeren können entweder allein als einzige Öladditive oder auch in Kombination mit anderen Öladditiven wie anderen Stockpunktverbesserern oder Entparaffinierungsmitteln, Korrosionsschutzmitteln wie Natriumnitrit und Dicyclohexylammoniumnitrit, Antioxydantien wie Octadecylamin, Schlamminhibitoren und der gleichen verwendet werden.

Die folgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

Ein Rührautoklav von 4 Liter Inhalt wurde zuerst mit Stickstoff und dann mit Athylen durchgespült. Anschließend wurde der Autoklav mit 1145 ml Benzol als Lösungsmittel

BAD ORIGINAL

909845 / 1658

- 10 -

50 ml Vinylacetat und 15 ml Vinyllaurat beschickt und auf 168°C erhitzt, worauf Athylen eingeleitet wurde, bis ein Druck von 89 kg/cm² erreicht war. Dann wurden mit gleichmäßiger Geschwindigkeit kontinuierlich Di-tert.butylperoxyd als Katalysator und weiteres Vinylacetat und Vinyllaurat eingeleitet. Insgesamt wurden 9 ml Peroxyd im Verlaufe von 75 Minuten und 300 ml Vinylacetat und 80 ml Vinyllaurat im Verlaufe von 90 Minuten, gerechnet vom Einleitungsbeginn, in den Reaktor eingeleitet. Nach 90 Minuten wurde die Temperatur des Reaktorinhalts auf 93°C gesenkt und das Produkt aus dem Autoklaven abge lassen. Von dem Produkt wurden das Lösungsmittel und nicht umgesetzte Monomere unter schwach verminderter Druck abdestilliert und anschließend überschüssiges Vinyllaurat unter Vakuum, d.h. bei einem Druck von etwa 2 mm Hg, abdestilliert. Als Endprodukt wurden 441 g Terpolymeres erhalten.

Beispiel 2

Es wurde ein Polymeres unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch die Mengen der Vinylester wie folgt geändert wurden: Der Autoklav wurde mit 40 ml Vinylacetat und 35 ml Vinyllaurat beschickt und dann wurden im Verlaufe von 90 Minuten

BAD ORIGINAL

909845 / 1658

- 11 -

250 ml Vinylacetat und 230 ml Vinylaurat eingeleitet.
Als Endprodukt wurden 727 g Terpolymeres erhalten.

Vergleichsbeispiel A

Um den Einfluß des höheren Vinylesters zu zeigen, wurde eine Copolymerisation unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1, jedoch ohne Vinylaurat durchgeführt, wobei im Ausgangsansatz 55 ml Vinylacetat eingesetzt und im Verlaufe von 90 Minuten 300 ml weiteres Vinylacetat eingeleitet wurden. Es wurden 550 g Copolymeres erhalten.

Da die Polymeren in den Beispielen 1 und 2 und dem Vergleichsbeispiel A unter den gleichen Bedingungen hergestellt wurden, müssen sie auch das gleiche durchschnittliche Molekulargewicht haben, welches nach der Erfahrung aus früheren Versuchen bei etwa 2000 nach dem Zahlenmittel liegt.

Die nach den obigen Beispielen hergestellten Polymeren wurden auf ihre stockpunktterniedrigende Wirkung in Heizöl geprüft, wobei als Heizöl ein Gasöldestillat (50% un behandeltes und 50% gekracktes Destillat) mit einem Stockpunkt von -4°C und einem Siedeende (ASTM-Methode)

BAD ORIGINAL

909845 / 1658

1902925

- 12 -

von 349°C verwendet wurde. In der folgenden Tabelle sind die Zusammensetzungen der Polymeren, die bei der Prüfung im Heizöl verwendeten Mengen und die erzielten Stockpunkte (gemessen nach ASTM D-97) zusammengestellt:

Tabelle

	<u>Beispiel</u> <u>1</u>	<u>Beispiel</u> <u>2</u>	<u>Vergleichs-</u> <u>beispiel A</u>
Zusammensetzung des Polymeren, Gew.-%			
Mthylen	65	60	70
Vinylacetat	28	20	30
Vinyllaurat	7	20	0
Stockpunkt bei einem Polymerzusatz von			
0,010 Gew.-%	-17,8°C	-20,6°C	-20,6°C
0,015 Gew.-%	-31,7°C	-28,9°C	-26,1°C
0,018 Gew.-%	-51,1°C	-37,2°C	-31,7°C

Wie aus der Tabelle hervorgeht, zeigten die Copolymeren nach Beispiel 1 und 2 bei Konzentrationen von 0,015 Gew.-% und darüber (bezogen auf das Gewicht des Prüföles) eine wesentlich bessere stockpunktterniedrigende Wirkung als das Polymer nach Vergleichsbeispiel A, welches keinen höheren Vinylester enthielt.

BAD ORIGINAL

909845 / 1658

- 13 -

Die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Polymeren konnte weiterhin in einem Filtrierbarkeitstest gezeigt werden. Zur Durchführung dieses Testes wurde als Heizöl ein Straightrundestillat auf Paraffinbasis (straightrun distillate paraffin base fuel oil) mit einem Siedebereich (nach ASTM D-86) von 169 bis 341°C , einem Trübpunkt (ASTM-Methode) von $+10^{\circ}\text{C}$ und einem Stockpunkt (ASTM-Methode) von -15°C verwendet. Bei diesem Test wird die Fähigkeit des Öles, nach dem Trübwenden ein in Ölverteilungssystemen übliches Filter zu passieren, gemessen. Hierfür wird ein Glaszylinder mit zwei durch eine Zwischenwand getrennten Kammern verwendet. Die Kammern haben jeweils ein Fassungsvermögen von 200 ml und die Zwischenwand ist mit einer Öffnung von $1,3 \text{ cm}^2$ Fläche versehen. In diese Öffnung wird ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,42 mm eingesetzt und die Öffnung dann mit einem Stopfen verschlossen. Darauf werden in die obere Kammer 200 ml Öl gegossen und das Prüfgerät mit dem Öl mit einer Geschwindigkeit von $0,5^{\circ}\text{C}$ je Stunde auf eine $2,5^{\circ}\text{C}$ unter dem Trübpunkt des Öles liegende Temperatur abgekühlt. Bei Erreichen dieser Temperatur wird der Stopfen aus der Öffnung herausgezogen, so daß das Öl in die untere Kammer fließen kann. Als befriedigende Qualität des Öles wird angesehen, wenn mindestens

- 14 -

90% der Probe innerhalb von höchstens 25 Sekunden in die untere Kammer fließt. Durch 0,05 Gew.% des Polymeren nach Beispiel 1 im Prüfföl wurde der Stockpunkt desselben um insgesamt 30°C gesenkt und eine Filtrierbarkeit bei -14°C von 100% erzielt. Im Vergleich dazu wurde mit 0,05 Gew.% eines handelsüblichen Stockpunktverbesserers aus Athylen-Vinylacetat-Copolymeren, welches etwa 70 Gew.% Athylen und 30 Gew.% Vinylacetat enthielt und ein durchschnittliches Molekulargewicht nach dem Zahlenmittel von etwa 2000 hatte, eine Stockpunktsenkung um nur 25°C und eine Filtrierbarkeit von nur 25% erzielt. Weiterhin zeigte eine Untersuchung der Wachskristalle, welche beim Abdichten des 0,05 Gew.% des Polymeren nach Beispiel 1 enthaltenden Öles mit einer Geschwindigkeit von 0,5°C je Stunde bis zum Trübungspunkt gebildet wurden, eine Größe der Wachskristalle von etwa 0,1 mm in ihrer längsten Abmessung, während die bei Verwendung der gleichen Menge des genannten handelsüblichen Stockpunktverbesserers gebildeten Wachskristalle in ihrer längsten Abmessung etwa 1 mm groß waren.

Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 wurde auch ein erfindungsgemäßes Polymeres unter Verwendung von Stearylacrylat anstelle von Vinylaurat hergestellt und das erhaltenen Terpolymere in einer Menge von 0,1 Gew.% als Additiv in dem in der obigen Tabelle verwendeten Öles eingesetzt.

909845 / 1658

hb:ma

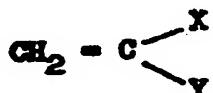
BAD ORIGINAL

- 15 -

(5964)

Ansprüche

1. Polymere aus Athylen und ungesättigten Estern, dadurch gekennzeichnet, daß sie etwa 40 bis 89 Gew.% Athylen, etwa 10 bis 40 Gew.% Vinylester von Monocarbonsäuren mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und etwa 1 bis 30 Gew.% ungesättigten Ester der allgemeinen Formel



enthalten, worin X Wasserstoff oder Methyl und Y ein Rest der allgemeinen Formel $-\text{OOCR}$ oder $-\text{COOR}$ ist und R für eine Alkylgruppe mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, und daß sie ein durchschnittliches Molekulargewicht nach dem Zahlenmittel von etwa 1000 bis 50 000 aufweisen.

2. Polymeres nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es den Vinylester der Essigsäure und als Alkylgruppe R den Laurinsäurerest enthält.

3. Terpolymeres nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen etwa 50 bis 80 Gew.% Athylen, etwa 15 bis 35 Gew.% Vinylacetat und etwa 3 bis 25 Gew.%

1902925

- 16 -

Vinyllaurat enthält und ein durchschnittliches Molekulargewicht nach dem Zahlenmittel von 1 500 bis 5 000 aufweist.

4. Verwendung eines Polymeren oder Terpolymeren gemäss Anspruch 1 bis 3 als Stock- beziehungsweise Fließpunktserniedriger oder als Entparaffinierungszusatz für Erdöldestillate, insbesondere in Mengen von 0,001 bis 2,0 und vorzugsweise von 0,005 bis 0,5 Gew.%.

ue:wy

BAD ORIGINAL

909845/1658